

IChO 1985

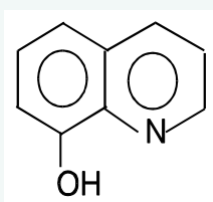
Problemas teóricos y soluciones · Bratislava, Checoslovaquia · 8 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1985/

Problema 1: Determinación de aluminio con 8-hidroxiquinolina y bromato

Se preparó una disolución a partir de 0.5284 g de una muestra de una aleación que contenía aluminio. A continuación, el aluminio se precipitó como 8-hidroxiquinolato de aluminio. El precipitado se separó, se disolvió en ácido clorhídrico y la 8-hidroxiquinolina formada se valoró con una disolución patrón de bromato de potasio que contenía bromuro de potasio. La concentración de la disolución patrón de bromato de potasio era de 0.0200 M y se necesitaron 17.40 cm³ de ella. El producto resultante es un derivado dibromado de la 8-hidroxiquinolina.

La fórmula estructural de la 8-hidroxiquinolina es:



La masa atómica relativa del aluminio es 26.98.

Cuestiones:

- 1.1 Escriba la ecuación ajustada de la reacción del ion aluminio(III) con la 8-hidroxiquinolina, mostrando claramente la estructura de los productos.
- 1.2 Indique el nombre del tipo de compuesto que se forma durante la precipitación.
- 1.3 Escriba la ecuación ajustada de la reacción en la que se produce bromo.
- 1.4 Escriba la ecuación ajustada de la reacción del bromo con la 8-hidroxiquinolina.
- 1.5 Calcule la relación molar entre los iones aluminio y los iones bromato.
- 1.6 Calcule el porcentaje en masa de aluminio en la aleación.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

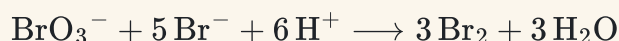
- 1.1



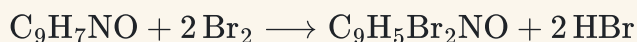
El precipitado es tris(quinolin-8-olato) de aluminio, con tres ligandos bidentados coordinados a través del oxígeno y del nitrógeno; su estructura y su SMILES se especifican más adelante.

- 1.2 Un **complejo quelato**, concretamente un complejo neutro con tres anillos quelato de cinco miembros.

- 1.3



- 1.4

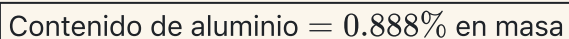


El producto orgánico es **5,7-dibromoquinolin-8-ol**, SMILES Oc1c(Br)cc(Br)c2cccnc12.

- 1.5



- 1.6



Solución

1.1 — Precipitación y estructura

La 8-hidroxiquinolina, también llamada quinolin-8-ol u oxina, tiene fórmula $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ y SMILES Oc1cccc2cccnc12. La pérdida del protón de su grupo hidroxilo da lugar al ion quinolin-8-olato, $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}^-$, SMILES [O-]c1cccc2cccnc12.

Cada ligando se une al aluminio a través de dos átomos donadores:

- el oxígeno fenóxido con carga negativa;
- el nitrógeno de la quinolina, mediante su par de electrones no compartido.

Tres ligandos con una sola carga negativa cada uno neutralizan un ion aluminio(III), Al^{3+} , SMILES [Al+3]. Por tanto,



donde el ion hidrógeno, o protón, tiene el SMILES [H+].

El producto es **tris(quinolin-8-olato) de aluminio**, también llamado 8-hidroxiquinolinato de aluminio. Un SMILES extendido que representa explícitamente los seis enlaces de los átomos donadores al metal es:

[Al+3]123(<-[O-]c4cccc5cccn->1c45)(<-[O-]c4cccc5cccn->2c45)<-[O-]c4cccc5cccn->3c45

Aquí, las flechas indican enlaces coordinados dirigidos desde el átomo donador hacia el aluminio.

Para dibujar el producto, sitúe el aluminio en el centro y rodéelo de tres ligandos quinolin-8-olato. Una tanto el oxígeno como el nitrógeno de **cada** ligando al mismo centro de aluminio. Cada ligando forma un anillo de cinco miembros siguiendo la secuencia aluminio-oxígeno-carbono-8-carbono-8a-nitrógeno. Los seis átomos donadores dan lugar a una geometría de coordinación octaédrica distorsionada. No se especifica ningún isómero geométrico u óptico en particular.

1.2 — Tipo de compuesto

El producto es un **complejo quelato**. Un ligando quelante se une al mismo ion metálico a través de al menos dos átomos donadores, formando un anillo que incluye el metal. En este caso, cada ligando quinolin-8-olato es bidentado, y tres de estos ligandos producen tres anillos quelato.

1.3 — Producción de bromo

En disolución ácida, el bromato oxida el bromuro a bromo. Las especies son bromato, SMILES [O-][Br](=O)=O; bromuro, [Br-]; bromo, BrBr; y agua, O.

El bromo del bromato tiene un estado de oxidación de +5, por lo que su reducción al estado de oxidación cero requiere cinco electrones. Cinco iones bromuro, cada uno inicialmente con un estado de oxidación de -1, aportan estos electrones. Al ajustar el oxígeno con agua y el hidrógeno con protones se obtiene



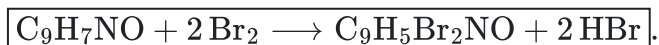
Así, **un mol de bromato produce tres moles de bromo**.

1.4 — Bromación de la 8-hidroxiquinolina

El grupo hidroxilo activa la porción bencénica del sistema de la quinolina frente a la sustitución electrófila. La bromación tiene lugar en las posiciones **7 y 5**, respectivamente orto y para respecto al grupo hidroxilo.

El producto es **5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina**, o 5,7-dibromoquinolin-8-ol, SMILES Oc1c(Br)cc(Br)c2ccnnc12. Su estructura conserva el esqueleto original de la quinolina y el grupo hidroxilo en la posición 8, con átomos de bromo que sustituyen a los hidrógenos de las posiciones 5 y 7.

Cada sustitución consume una molécula de bromo y produce una molécula de bromuro de hidrógeno, SMILES [H]Br. En consecuencia,



Por tanto, un mol de 8-hidroxiquinolina consume **dos moles de bromo**.

1.5 — Relación molar entre aluminio y bromato

La disolución del precipitado en ácido libera tres moléculas de 8-hidroxiquinolina por cada ion aluminio. Representando el ligando liberado en su forma neutra,



Cada una de estas tres moléculas de ligando consume dos moléculas de bromo. Por consiguiente,

$$n(\text{Br}_2) = 2 n(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}) = 6 n(\text{Al}^{3+}).$$

Del apartado 1.3,

$$n(\text{Br}_2) = 3 n(\text{BrO}_3^-).$$

Al igualar estas expresiones se obtiene

$$6 n(\text{Al}^{3+}) = 3 n(\text{BrO}_3^-),$$

de modo que

$$n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{BrO}_3^-) = 1 : 2.$$

1.6 — Porcentaje en masa de aluminio

El volumen de la disolución de bromato es

$$V = 17.40 \text{ cm}^3 = 0.01740 \text{ L}.$$

La cantidad de bromato utilizada es

$$n(\text{BrO}_3^-) = cV = (0.0200 \text{ mol L}^{-1})(0.01740 \text{ L}) = 3.48 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Utilizando la relación 1 : 2 entre aluminio y bromato,

$$n(\text{Al}) = \frac{3.48 \times 10^{-4}}{2} = 1.74 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

La masa atómica relativa dada corresponde a una masa molar de 26.98 g mol^{-1} . Conservando cifras adicionales para evitar errores de redondeo,

$$m(\text{Al}) = (1.74 \times 10^{-4} \text{ mol})(26.98 \text{ g mol}^{-1}) = 0.00469452 \text{ g}.$$

Por tanto,

$$\text{Porcentaje en masa de aluminio} = \frac{0.00469452 \text{ g}}{0.5284 \text{ g}} \times 100\% = 0.8884406\%.$$

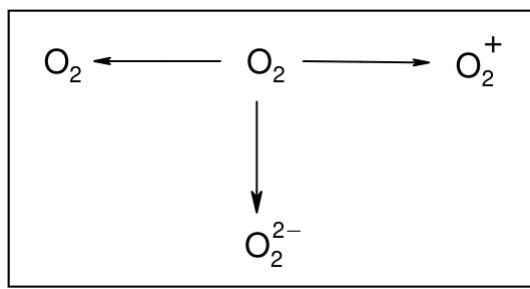
La concentración de bromato tiene tres cifras significativas, por lo que el resultado final es

$$0.888\% \text{ de aluminio en masa}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial. Donde esta solución difiere de la solución oficial, la solución oficial contiene un error o una errata.

Problema 2: Especies de dioxígeno O_2^+ , O_2^- y $\text{O}_2(2-)$: órdenes de enlace, distancias y energías

Es posible preparar compuestos que contengan iones O_2^- , O_2^{2-} o incluso O_2^+ . Estos iones suelen formarse a partir de moléculas de oxígeno durante diversas reacciones, como se indica en el siguiente esquema:



2.1 Indique claramente cuáles de las reacciones anteriores corresponden a la oxidación y cuáles a la reducción de la molécula de oxígeno.

2.2 Para cada uno de los iones del esquema, dé la fórmula de un compuesto que contenga ese ion concreto.

2.3 Se ha comprobado que una de las especies del esquema es diamagnética. ¿Cuál es?

2.4 Copie la siguiente tabla:

Especie	Orden de enlace	Distancia interatómica	Energía de enlace
O_2			
O_2^+			
O_2^-			
O_2^{2-}			

Las distancias interatómicas, $O-O$, en las especies anteriores tienen los valores 112, 121, 132 y aproximadamente 149 pm. Escriba estos valores en la columna correspondiente de la tabla.

$$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}.$$

2.5 Tres de las energías de enlace, E_{O-O} , tienen los valores aproximados de 200, 490 y 625 kJ mol⁻¹. El valor de una de las especies es incierto y, por tanto, no se proporciona. Escriba los valores en las casillas correspondientes de la tabla.

2.6 Determine el orden de enlace de cada especie y escriba las respuestas en la tabla.

2.7 ¿Es posible preparar compuestos que contengan el ion F_2^{2-} ? Justifique su respuesta.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 2.1** Oxidación: $O_2 \longrightarrow O_2^+ + e^-$. Reducción: $O_2 + e^- \longrightarrow O_2^-$ y $O_2 + 2e^- \longrightarrow O_2^{2-}$.
- 2.2** Algunos compuestos adecuados son el superóxido de potasio, KO_2 ; el peróxido de sodio, Na_2O_2 ; y el hexafluoroplatinato(V) de dioxigenilo, O_2PtF_6 . Sus SMILES se indican en la solución.
- 2.3** El **ion peróxido**, O_2^{2-} , es diamagnético.
- 2.4** Distancias: O_2 , 121 pm; O_2^+ , 112 pm; O_2^- , 132 pm; O_2^{2-} , aproximadamente 149 pm.

- **2.5** Utilizando la asignación al enlace sencillo del peróxido que se analiza más adelante: O_2 , aproximadamente 490 kJ mol^{-1} ; O_2^+ , aproximadamente 625 kJ mol^{-1} ; O_2^{2-} , aproximadamente 200 kJ mol^{-1} . El valor del superóxido se deja sin especificar.
- **2.6** Órdenes de enlace: O_2 , 2; O_2^+ , 2.5; O_2^- , 1.5; O_2^{2-} , 1.
- **2.7 No se predice la existencia de un ion F_2^{2-} estable, discreto y con enlace:** su orden de enlace es cero. La reducción produce dos iones fluoruro separados.

Solución

2.1 — Oxidación y reducción

Las especies de oxígeno tienen los siguientes nombres y representaciones SMILES formales:

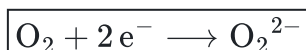
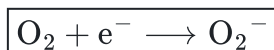
Especie	Nombre	SMILES
O_2	Dioxígeno	<chem>O=O</chem>
O_2^+	Ion dioxigenilo	<chem>[O+]=O</chem>
O_2^-	Ion superóxido	<chem>[O-][O]</chem>
O_2^{2-}	Ion peróxido	<chem>[O-][O-]</chem>

Estos SMILES especifican la conectividad y la carga formales. No expresan los órdenes de enlace fraccionarios de la teoría de orbitales moleculares ni la distribución de los electrones entre los orbitales moleculares. En particular, O=O no especifica el estado fundamental triplete del dioxígeno.

La oxidación consiste en la pérdida de electrones, por lo que la formación del ion dioxigenilo es una oxidación:



La reducción consiste en la ganancia de electrones. Por tanto, la formación de cualquiera de los dos iones negativos es una reducción:



Cada ecuación conserva tanto los átomos de oxígeno como la carga total.

2.2 — Compuestos que contienen los iones

Un ejemplo para cada ion es:

Ion	Fórmula del compuesto	Nombre del compuesto	SMILES
O_2^-	KO_2	Superóxido de potasio	<chem>[K+] . [O-][O]</chem>
O_2^{2-}	Na_2O_2	Peróxido de sodio	<chem>[Na+] . [Na+] . [O-][O-]</chem>
O_2^+	O_2PtF_6	Hexafluoroplatinato(V) de dioxigenilo	<chem>[O+]=O . F [Pt-] (F) (F) (F) (F) F</chem>

Los balances de carga son, respectivamente, $+1 - 1 = 0$, $2(+1) - 2 = 0$ y $+1 - 1 = 0$.

En el último compuesto, el contraión es el hexafluoroplatinato(V), $[PtF_6]^-$, representado por F [Pt-] (F) (F) (F) (F) F. Sus seis ligandos de flúor presentan una coordinación octaédrica alrededor del platino. El SMILES no especifica esta geometría ni la red cristalina; la carga formal del platino en esta

representación SMILES covalente no es su estado de oxidación.

2.3 — Diamagnetismo

Las cuatro especies de oxígeno tienen llenos los orbitales moleculares de menor energía. Sus diferencias magnéticas se deben a los dos orbitales antienlazantes degenerados π_{2p}^* .

El dióxigeno neutro tiene dos electrones en estos orbitales. Según la regla de Hund, ocupan orbitales distintos con espines paralelos. La eliminación de un electrón da lugar al ion dioxigenilo; la adición de uno o dos da lugar al superóxido o al peróxido:

Especie	Ocupación de los dos orbitales π^*	Electrones desapareados	Carácter magnético
O ₂	(↑)(↑)	2	Paramagnético
O ₂ ⁺	(↑)(vacío)	1	Paramagnético
O ₂ ⁻	(↑↓)(↑)	1	Paramagnético
O ₂ ²⁻	(↑↓)(↑↓)	0	Diamagnético

Por tanto, solo el ion peróxido tiene todos sus electrones apareados:

O_2^{2-} es diamagnético.

2.4 — Distancias interatómicas

La eliminación de un electrón de un orbital antienlazante refuerza y acorta el enlace. La adición de electrones a orbitales antienlazantes lo debilita y lo alarga. En consecuencia,

$$r(\text{O}_2^+) < r(\text{O}_2) < r(\text{O}_2^-) < r(\text{O}_2^{2-}).$$

Al asignar las distancias proporcionadas en orden creciente se obtiene

$$\begin{aligned}r(\text{O}_2^+) &= 112 \text{ pm}, \\r(\text{O}_2) &= 121 \text{ pm}, \\r(\text{O}_2^-) &= 132 \text{ pm}, \\r(\text{O}_2^{2-}) &\approx 149 \text{ pm}.\end{aligned}$$

2.5 — Energías de enlace

El orden esperado de la fuerza de enlace es el inverso del orden de la longitud de enlace:

$$E(\text{O}_2^+) > E(\text{O}_2) > E(\text{O}_2^-) > E(\text{O}_2^{2-}).$$

La asignación convencional asocia aproximadamente 490 kJ mol⁻¹ al enlace doble del dióxigeno y aproximadamente 625 kJ mol⁻¹ al enlace más fuerte del dioxigenilo. La asignación de aproximadamente 200 kJ mol⁻¹ al enlace sencillo del peróxido deja sin especificar la casilla del superóxido:

$$\begin{aligned}E(\text{O}_2^+) &\approx 625 \text{ kJ mol}^{-1}, \\E(\text{O}_2) &\approx 490 \text{ kJ mol}^{-1}, \\E(\text{O}_2^{2-}) &\approx 200 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

El orden de enlace no determina un valor numérico de la energía de enlace mediante una proporcionalidad exacta, por lo que el valor que falta no debe calcularse por interpolación.

2.6 — Órdenes de enlace

Para estas especies de oxígeno, la configuración de los orbitales moleculares de valencia puede escribirse como

$$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p}^*)^n,$$

donde el último factor indica la ocupación total de los dos orbitales antienlazantes degenerados π^* .

Hay ocho electrones enlazantes y $2 + n$ electrones antienlazantes. Por tanto,

$$\text{orden de enlace} = \frac{N_{\text{bonding}} - N_{\text{antibonding}}}{2} = \frac{8 - (2 + n)}{2}.$$

Los valores de n son 2, 1, 3, 4 para O_2 , O_2^+ , O_2^- y O_2^{2-} , respectivamente. Así,

$$\begin{aligned}\text{O}_2 : \quad & \frac{8 - 4}{2} = 2, \\ \text{O}_2^+ : \quad & \frac{8 - 3}{2} = 2.5, \\ \text{O}_2^- : \quad & \frac{8 - 5}{2} = 1.5, \\ \text{O}_2^{2-} : \quad & \frac{8 - 6}{2} = 1.\end{aligned}$$

La tabla completa, utilizando la asignación de energías de 2.5, es:

Especie	Orden de enlace	Distancia interatómica / pm	Energía de enlace / kJ mol^{-1}
O_2	2	121	aproximadamente 490
O_2^+	2.5	112	aproximadamente 625
O_2^-	1.5	132	Sin especificar
O_2^{2-}	1	aproximadamente 149	aproximadamente 200

2.7 — El dianión de diflúor propuesto

El diflúor, F_2 , tiene el SMILES FF y catorce electrones de valencia. Sus orbitales enlazantes contienen ocho electrones y sus orbitales antienlazantes contienen seis, lo que da

$$\text{orden de enlace de } \text{F}_2 = \frac{8 - 6}{2} = 1.$$

La adición de dos electrones llena el orbital antienlazante $\sigma_{2p_z}^*$ restante. El hipotético dianión de diflúor tendría entonces

$$\text{orden de enlace de } \text{F}_2^{2-} = \frac{8 - 8}{2} = 0.$$

No existe estabilización neta por enlace covalente, y la separación también reduce la repulsión entre los iones negativos. Por tanto, se espera que los compuestos contengan iones fluoruro individuales, F^- , con SMILES [F-], en lugar de un dianión de diflúor estable con enlace. La reducción global ajustada es



La representación adecuada del producto es $[F^-] \cdot [F^-]$: dos iones fluoruro separados, sin enlace entre ellos.

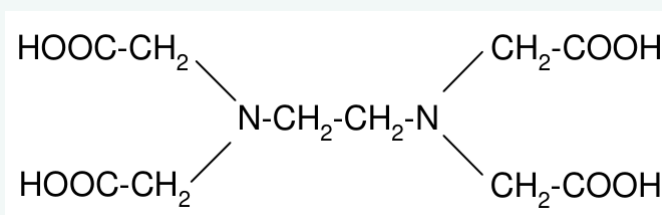
La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Solubilidad del sulfato de calcio y del complejo calcio-EDTA

El sulfato de calcio es un compuesto poco soluble. Su producto de solubilidad viene dado por:

$$K_s(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 6.1 \times 10^{-5}$$

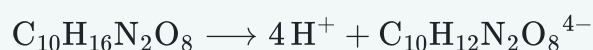
El ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) tiene la fórmula $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ y la estructura:



El anión de este ácido, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{4-}$, forma un complejo estable $\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{2-}$ con los iones calcio. La constante de estabilidad de este ion complejo viene dada por:

$$K = \frac{[\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{4-}]} = 1.0 \times 10^{11}$$

El EDTA está completamente disociado en una disolución fuertemente alcalina. La ecuación de esta disociación es:



Cuestiones:

3.1 Calcule la concentración de iones calcio en una disolución saturada de sulfato de calcio.

3.2 Calcule la concentración de cationes Ca^{2+} libres en una disolución de $\text{Na}_2(\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8)$ 0.1 M. Debe despreciar cualquier protonación del ligando.

3.3 ¿Cuántos moles de sulfato de calcio se disolverán en 1 litro de una disolución fuertemente alcalina de $\text{Na}_4\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8$ 0.1 M?

¿Cuáles serían las concentraciones de los iones calcio y sulfato en la disolución resultante?

3.4 Proponga una estructura para el ion complejo $[\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8]^{2-}$ suponiendo que es aproximadamente octaédrico.

3.5 ¿Es ópticamente activa la estructura que ha propuesto en 4)?

Si su respuesta es «sí», dibuje la estructura del otro isómero óptico (enantiómero).

3.6 Explique por qué los complejos formados por el anión $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{4-}$ son excepcionalmente estables.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **3.1:** $[\text{Ca}^{2+}] = 7.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.
- **3.2:** $[\text{Ca}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.
- **3.3:** Se disuelven aproximadamente 0.10 mol. Las concentraciones resultantes de los iones libres son $[\text{Ca}^{2+}] \approx 6.1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ y $[\text{SO}_4^{2-}] \approx 0.10 \text{ mol L}^{-1}$. Si se tiene en cuenta la pequeña cantidad adicional que se disuelve, se obtienen 0.100606... mol y el mismo valor numérico para la concentración de sulfato en mol L^{-1} .
- **3.4:** El ion calcio(II)-EDTA, $[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$, tiene el EDTA unido a través de **dos átomos donadores de nitrógeno en posición cis y cuatro átomos donadores de oxígeno de grupos carboxilato**, formando un complejo hexadentado aproximadamente octaédrico. Su SMILES estereoquímico y las instrucciones para dibujarlo aparecen más abajo.
- **3.5:** **Sí.** La estructura propuesta es quiral y tiene un enantiómero que es su imagen especular no superponible, especificado más abajo. Una mezcla racémica no presenta rotación óptica neta.
- **3.6:** Su excepcional estabilidad se debe al **efecto quelato**, a seis interacciones donador-metal, a cinco anillos quelato de cinco miembros y a la atracción favorable entre el calcio y los átomos donadores de oxígeno con carga negativa.

Solución

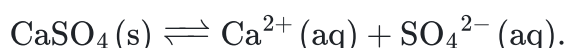
Representemos el ion etilendiaminotetraacetato mediante Y^{4-} y su complejo con calcio mediante $[\text{CaY}]^{2-}$.

Las especies pertinentes tienen los siguientes nombres y SMILES. La entrada del sulfato de calcio representa una unidad fórmula iónica, no una molécula discreta ni su red cristalina.

Especie	Nombre	SMILES
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	Ácido etilendiaminotetraacético	<chem>O=C(O)CN(CC(=O)O)CCN(CC(=O)O)CC(=O)O</chem>
Y^{4-}	Ion etilendiaminotetraacetato	<chem>O=C([O-])CN(CC(=O)[O-])CCN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
Ca^{2+}	Ion calcio(II)	<chem>[Ca+2]</chem>
SO_4^{2-}	Ion sulfato	<chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
CaSO_4	Sulfato de calcio	<chem>[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>

3.1 — Disolución saturada de sulfato de calcio

El equilibrio de disolución es



Sea s_0 la solubilidad molar en agua. Cada mol disuelto produce un mol de cada ion, por lo que

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = s_0.$$

Así,

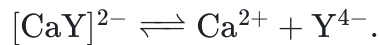
$$s_0^2 = K_s, \quad s_0 = \sqrt{6.1 \times 10^{-5}} = 7.810 \dots \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Por tanto,

$$[\text{Ca}^{2+}] = 7.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

3.2 — Disociación del complejo calcio–EDTA

El equilibrio es



Sea $C = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ la concentración analítica del complejo y x la concentración disociada.

Despreciando la protonación del ligando,

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}] = x, \quad [[\text{CaY}]^{2-}] = C - x.$$

La constante de formación dada permite escribir

$$K = \frac{C - x}{x^2}, \quad Kx^2 + x - C = 0.$$

Como el complejo es muy estable, $x \ll C$, de donde

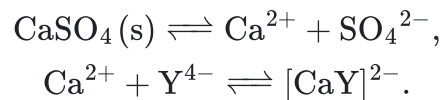
$$x \simeq \sqrt{\frac{C}{K}} = \sqrt{\frac{0.1}{1.0 \times 10^{11}}} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}.$$

Aquí $x/C = 10^{-5}$, por lo que está justificado despreciar x frente a C .

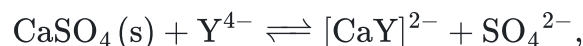
$$[\text{Ca}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}.$$

3.3 — Disolución en una disolución de EDTA fuertemente alcalina

La disolución y la formación del complejo ocurren simultáneamente:



Al sumar estas ecuaciones se obtiene



cuya constante de equilibrio es

$$K_{\text{net}} = K_s K = (6.1 \times 10^{-5})(1.0 \times 10^{11}) = 6.1 \times 10^6.$$

Por tanto, la formación del complejo aumenta considerablemente la disolución.

Supongamos que hay un exceso de sólido disponible y que el volumen de la disolución permanece en 1 L. Definamos

$$c = [\text{Ca}^{2+}], \quad b = [[\text{CaY}]^{2-}], \quad \ell = [\text{Y}^{4-}], \quad s = [\text{SO}_4^{2-}],$$

y sea $C_L = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ la concentración total de ligando.

Los balances de ligando y de calcio son

$$b + \ell = C_L, \quad s = b + c.$$

Las ecuaciones de equilibrio son

$$cs = K_s, \quad b = Kc\ell.$$

Al combinar el balance de ligando con la formación del complejo se obtiene

$$b = \frac{C_L K c}{1 + K c}.$$

En consecuencia, la ecuación exacta para el calcio libre es

$$c \left(c + \frac{C_L K c}{1 + K c} \right) = K_s.$$

Casi todo el EDTA está complejado, por lo que inicialmente tomamos $b \simeq C_L$. Entonces

$$c(c + C_L) \simeq K_s,$$

y, por tanto,

$$c \simeq \frac{\sqrt{C_L^2 + 4K_s} - C_L}{2} = 6.0632 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

Esta aproximación es coherente porque

$$K c \simeq 6.1 \times 10^7 \gg 1.$$

En efecto, la concentración de ligando libre restante es tan solo

$$\ell = \frac{C_L}{1 + K c} \simeq 1.65 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}.$$

Utilizando los balances completos se obtienen los siguientes valores numéricos, en los que se conservan cifras adicionales únicamente para mostrar la pequeña corrección:

$$\begin{aligned} c &= 0.000606323725 \dots \text{ mol L}^{-1}, \\ b &= 0.099999998351 \dots \text{ mol L}^{-1}, \\ s &= b + c = 0.100606322076 \dots \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

Así,

$$n(\text{CaSO}_4) = sV = 0.100606322076 \dots \text{ mol} \approx 0.10 \text{ mol}.$$

Las concentraciones solicitadas de los iones libres son

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] &\approx 6.1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{SO}_4^{2-}] &\approx 0.10 \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

La concentración total de calcio disuelto es s , mientras que la concentración de calcio libre es solo c .

3.4 — Estructura del ion calcio-EDTA

El EDTA aporta seis átomos donadores:

- Los dos átomos de nitrógeno de amina terciaria, cada uno de los cuales dona un par de electrones no compartido.
- Un átomo de oxígeno de cada uno de los cuatro grupos carboxilato.

Por tanto, actúa como un **ligando hexadentado**. En el modelo octaédrico estipulado, estos seis átomos donadores ocupan los seis vértices alrededor del calcio. Los átomos donadores de nitrógeno están en posición cis, lo que permite que su puente de etileno forme un anillo quelato de cinco miembros.

Se puede especificar un dibujo preciso de la siguiente manera. Sitúe el calcio en el origen, con el plano xy como plano de la página y $+z$ apuntando hacia el observador. Designe los átomos donadores de nitrógeno como N_A, N_B ; designe los dos átomos donadores de oxígeno pertenecientes a los brazos unidos a cada nitrógeno como O_{A1}, O_{A2} y O_{B1}, O_{B2} .

Átomo donador	Posición en el enantiómero A
N_A	$+x$: a la derecha
N_B	$+y$: arriba
O_{A1}	$-y$: abajo
O_{A2}	$+z$: hacia el observador
O_{B1}	$-x$: a la izquierda
O_{B2}	$-z$: detrás de la página

Dibuje enlaces desde el calcio hasta los seis átomos donadores, utilizando una cuña sólida para el oxígeno situado delante y una cuña discontinua para el oxígeno situado detrás. Conecte los dos átomos de nitrógeno mediante el puente $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Conecte cada nitrógeno a sus dos átomos donadores de oxígeno designados mediante brazos $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$ separados. El oxígeno carbonílico de cada brazo no está coordinado en este modelo.

El **ion etilendiaminotetraacetato de calcio(II), enantiómero A**, tiene el siguiente SMILES de coordinación:

```
[Ca@OH1+2]12345<-N(CC(=O)[O-]->2)(CC(=O)[O-]->3)CCN->4(CC(=O)[O-]->1)CC(=O)[O-]->5
```

Aquí las flechas indican enlaces coordinados del donador al metal, y @OH1 es un descriptor estereoquímico octaédrico de la notación SMILES extendida. Esta notación especifica la conectividad y la configuración, pero no las longitudes exactas de enlace, el plegamiento de los anillos quelato ni las desviaciones respecto de un octaedro regular.

3.5 — Actividad óptica y el otro enantiómero

Sí. La disposición descrita anteriormente es quiral: su imagen especular no puede superponerse a ella mediante la rotación del complejo completo manteniendo las conexiones del ligando. Estas configuraciones de coordinación opuestas forman un par de enantiómeros Δ/Λ .

Para dibujar el otro enantiómero, refleje la estructura completa respecto del plano de la página:

- Mantenga N_A, N_B, O_{A1} y O_{B1} en las posiciones indicadas.
- Sitúe O_{A2} detrás de la página, en $-z$.
- Sitúe O_{B2} hacia el observador, en $+z$.
- Conserve todas las conexiones nitrógeno–brazo y refleje el esqueleto del ligando asociado.

Así, los átomos donadores de oxígeno situados delante y detrás intercambian sus posiciones, y los brazos unidos a ellos se reflejan en consecuencia.

El **ion etilendiaminotetraacetato de calcio(II), enantiómero B**, tiene el siguiente SMILES de coordinación:

[Ca@OH2+2]12345<-N(CC(=O)[O-]->2)(CC(=O)[O-]->3)CCN->4(CC(=O)[O-]->1)CC(=O)[O-]->5

Para este mismo orden de átomos en el SMILES, cambiar @OH1 por @OH2 especifica la configuración octaédrica opuesta. Una mezcla racémica de los dos enantiómeros es ópticamente inactiva.

3.6 — Origen de la excepcional estabilidad

La explicación principal es el **efecto quelato**.

Un ion EDTA establece seis interacciones donador–metal y forma **cinco anillos quelato de cinco miembros**: cuatro en los que intervienen los brazos carboxilato y uno en el que interviene el puente de etileno entre los átomos de nitrógeno. Estos tamaños de anillo permiten una unión favorable sin una tensión de anillo excesiva.

Tras la unión del primer átomo donador, los restantes se mantienen cerca del calcio. Su unión es, por tanto, intramolecular y evita el coste repetido de entropía traslacional asociado al acercamiento de ligandos separados al metal. La unión también libera moléculas de disolvente coordinadas hacia la disolución circundante, lo que puede aportar una contribución entrópica favorable.

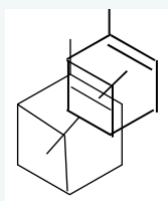
Por último, el calcio es un ácido de Lewis duro y se une favorablemente a los átomos donadores de oxígeno con carga negativa. En conjunto, estas interacciones y el efecto quelato explican la elevada constante de formación.

Los resultados se comprobaron con los resultados oficiales publicados por los organizadores.

Problema 4: Cinética de la racemización del alfa-pineno

A una temperatura de alrededor de 200 °C, la racemización del pineno puede seguirse en fase gaseosa midiendo la rotación óptica.

Si, por ejemplo, se parte del enantiómero (+) del α-pineno



se establece gradualmente un equilibrio entre los dos enantiómeros (isómeros ópticos). Las dos reacciones opuestas son de primer orden.

En 1927, D. F. Smith obtuvo los siguientes datos en su estudio de la racemización del α-pineno:

T/K	α_1	α_2	t/min
490.9	32.75	18.01	579
490.9	29.51	15.59	587
503.9	30.64	8.74	371
505.4	12.95	8.05	120
510.1	23.22	6.15	216

α_1 y α_2 son los valores de la rotación óptica expresados en unidades de la escala del polarímetro; t es el tiempo transcurrido entre las dos mediciones.

Cuestiones:

4.1 ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio de la racemización?

¿Cuál es el valor correspondiente de $\Delta_r G^\circ$ (racemización)?

¿Qué relación existe entre las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa, k_1 y k_{-1} , en un estado de equilibrio dinámico?

4.2 Escriba la ecuación de velocidad de la racemización del pineno.

Deduzca una relación que permita calcular la constante de velocidad de la conversión del enantiómero (+) en el enantiómero (-) utilizando los datos de la tabla.

4.3 Calcule la constante de velocidad de esta reacción a las cuatro temperaturas indicadas en la tabla.

4.4 Calcule el valor medio de la energía de activación de esta reacción. Debe tomar el promedio de los valores a un mínimo de tres temperaturas o utilizar un método gráfico.

INDICACIÓN:

Si la disminución de la concentración de una sustancia obedece a la ecuación de velocidad:

$$-\frac{dc}{dt} = k(2c - \text{constante})$$

Entonces la dependencia de la concentración con el tiempo viene dada por:

$$\ln \frac{2c_0 - \text{constante}}{2c - \text{constante}} = 2kt$$

donde c_0 es la concentración inicial en el instante $t = 0$.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 4.1:** $K = 1$, $\Delta_r G^\circ = 0$, y $k_1 = k_{-1} \equiv k$.
- 4.2:** Si c_+ y c_- son las concentraciones de los enantiómeros y $C = c_+ + c_-$,

$$-\frac{dc_+}{dt} = k(c_+ - c_-) = k(2c_+ - C), \quad \boxed{k = \frac{1}{2t} \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2}}.$$

- 4.3:** Las constantes de conversión en un solo sentido son:

T/K	k/min^{-1}	k/s^{-1}
490.9	5.30×10^{-4}	8.83×10^{-6}
503.9	1.69×10^{-3}	2.82×10^{-5}
505.4	1.98×10^{-3}	3.30×10^{-5}
510.1	3.08×10^{-3}	5.13×10^{-5}

El valor a 490.9 K es la media de las dos determinaciones.

- **4.4:** Un ajuste lineal de Arrhenius utilizando las cuatro temperaturas da

$$E_a \approx 189 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Solución

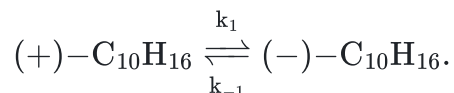
4.1

Las dos especies son:

- **(+)-(1R,5R)- α -pineno**, representado por P_+ : CC1=CC[C@H]2C[C@@H]1C2(C)C.
- **(-)-(1S,5S)- α -pineno**, representado por P_- : CC1=CC[C@@H]2C[C@H]1C2(C)C.

Los SMILES especifican la configuración absoluta; los signos + y - especifican la rotación óptica medida, cuyo signo no está codificado en los SMILES.

La ecuación ajustada de su interconversión es



Los enantiómeros tienen la misma energía de Gibbs molar estándar en un entorno aquiral. Por consiguiente,

$$\Delta_r G^\circ = \mu_-^\circ - \mu_+^\circ = 0.$$

Utilizando

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

se obtiene

$$K = 1.$$

Por tanto, la mezcla en equilibrio contiene cantidades iguales de los dos enantiómeros:

$$c_{+,eq} = c_{-,eq}.$$

En el equilibrio dinámico, las velocidades de las reacciones opuestas son iguales:

$$k_1 c_{+,eq} = k_{-1} c_{-,eq}.$$

Por tanto,

$$k_1 = k_{-1} \equiv k.$$

4.2

La velocidad neta de desaparición del enantiómero (+) es

$$-\frac{dc_+}{dt} = k_1 c_+ - k_{-1} c_-.$$

Como ambas constantes de velocidad son iguales a k ,

$$-\frac{dc_+}{dt} = k(c_+ - c_-).$$

La concentración total se conserva:

$$C = c_+ + c_-, \quad c_- = C - c_+.$$

Así, la ecuación de velocidad en función de la concentración que se pide es

$$\boxed{-\frac{dc_+}{dt} = k(2c_+ - C)}.$$

A temperatura y longitud del trayecto óptico fijas, los dos enantiómeros contribuyen con rotaciones iguales y opuestas. Por tanto, para una constante de proporcionalidad β ,

$$\alpha = \beta(c_+ - c_-) = \beta(2c_+ - C).$$

Derivando y sustituyendo la ecuación de velocidad,

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2\beta \frac{dc_+}{dt} = -2k\beta(2c_+ - C) = -2k\alpha.$$

La integración entre dos mediciones separadas por un tiempo t da

$$\ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = -2kt,$$

o bien

$$\boxed{\alpha_2 = \alpha_1 e^{-2kt}}, \quad \boxed{k = \frac{1}{2t} \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2}}.$$

El factor dos es esencial: la rotación óptica disminuye con una constante $k_1 + k_{-1} = 2k$, mientras que la constante de conversión en un solo sentido que se pide es k . Ninguna de las dos mediciones tiene que corresponder a un enantiómero inicialmente puro.

4.3

Por ejemplo, el primer experimento da

$$k = \frac{\ln(32.75/18.01)}{2(579 \text{ min})} = 5.16387 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}.$$

Al aplicar la misma expresión a cada fila se obtienen los siguientes valores intermedios:

T/K	t/min	$\ln(\alpha_1/\alpha_2)$	k/min^{-1}
490.9	579	0.597976	5.16387×10^{-4}
490.9	587	0.638100	5.43526×10^{-4}
503.9	371	1.254396	1.69056×10^{-3}
505.4	120	0.475424	1.98093×10^{-3}
510.1	216	1.328562	3.07537×10^{-3}

La media aritmética de las dos mediciones a 490.9 K es

$$\begin{aligned} \bar{k} &= \frac{5.16387 \times 10^{-4} + 5.43526 \times 10^{-4}}{2} \text{ min}^{-1} \\ &= 5.29956 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \\ &\approx \boxed{5.30 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}}. \end{aligned}$$

Los otros tres valores, redondeados a tres cifras significativas, son

$$\begin{aligned} k(503.9 \text{ K}) &= 1.69 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}, \\ k(505.4 \text{ K}) &= 1.98 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}, \\ k(510.1 \text{ K}) &= 3.08 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}. \end{aligned}$$

La división por 60 convierte estos valores a s^{-1} .

4.4

La ecuación de Arrhenius es

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Por tanto, una representación de

$$y = \ln\left(\frac{k}{1 \text{ min}^{-1}}\right) \quad \text{frente a} \quad x = \frac{1}{T}$$

debería ser una recta de pendiente

$$m = -\frac{E_a}{R}.$$

Utilizando la constante de velocidad media a 490.9 K, los cuatro puntos de la gráfica son:

$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$\ln[k/(1 \text{ min}^{-1})]$
0.002037075	-7.542716
0.001984521	-6.382695
0.001978631	-6.224188
0.001960400	-5.784329

Los puntos se sitúan cerca de una recta descendente. Un ajuste por mínimos cuadrados sin ponderación, que aplica numéricamente el método gráfico, da

$$y = 38.8473 - (2.27775 \times 10^4 \text{ K})x.$$

Utilizando $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$\begin{aligned} E_a &= -Rm \\ &= (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(2.27775 \times 10^4 \text{ K}) \\ &= 1.89372 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$E_a \approx 189 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Termodinámica de una pila galvánica de zinc - sulfato de plata

La tensión de equilibrio de la pila,



se midió a varias temperaturas y los resultados de las mediciones se presentan en la siguiente tabla:

$t / ^\circ\text{C}$	10	20	30
E / V	1.5784	1.5675	1.5566

Cuestiones:

5.1 Escriba la ecuación de la reacción que tiene lugar en esta pila galvánica.

5.2 Determine el valor de la tensión de la pila a la temperatura $T = 298 \text{ K}$.

5.3 Determine $\Delta_r G_{298}$ de la reacción de la pila.

5.4 Determine $\Delta_r H_{298}$ de la reacción de la pila.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **5.1** $\text{Zn (s)} + 2 \text{Ag}^+ (\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{Ag (s)}$, o, de forma equivalente, $\text{Zn (s)} + \text{Ag}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) \longrightarrow \text{ZnSO}_4 (\text{aq}) + 2 \text{Ag (s)}$.
- **5.2** $E_{298} = 1.5622 \text{ V}$, o aproximadamente 1.562 V .
- **5.3** $\Delta_r G_{298} = -301.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **5.4** $\Delta_r H_{298} \approx -364.1 \text{ kJ mol}^{-1}$.

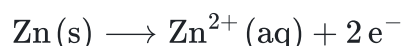
Las magnitudes molares se refieren a la reacción tal como está escrita, en la que se consume un mol de zinc.

Solución

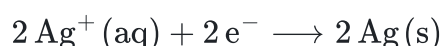
5.1

Para la pila tal como está escrita, la tensión positiva corresponde a la oxidación en el electrodo de zinc de la izquierda y a la reducción en el electrodo de plata de la derecha.

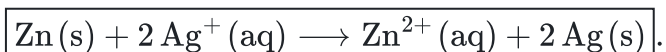
Ánodo:



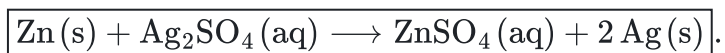
Cátodo:



Al sumar las semirreacciones se obtiene



Por tanto, el número de electrones transferidos por reacción tal como está escrita es $n = 2$. El sulfato es un ion espectador, por lo que la ecuación equivalente en términos de las sales es



Las especies iónicas son el ion zinc(II) [Zn²⁺], el ion plata(I) [Ag⁺] y el ion sulfato [O=S(=O)([O-])[O-]]. Las sales son el sulfato de zinc [Zn²⁺].[O=S(=O)([O-])[O-]] y el sulfato de plata(I) [Ag⁺].[O=S(=O)([O-])[O-]]. Estas representaciones SMILES de iones desconectados especifican la composición; no representan la hidratación ni la asociación iónica en disolución.

5.2

La tensión disminuye en 0.0109 V en cada intervalo de 10°C. Por tanto, interpolamos linealmente en el intervalo de temperaturas medido:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{1.5566 - 1.5784}{303.15 - 283.15} = -1.090 \times 10^{-3} \text{ V K}^{-1}.$$

A $T = 298 \text{ K}$, $t = 24.85^\circ\text{C}$. Por consiguiente,

$$\begin{aligned} E_{298} &= 1.5675 + (-1.090 \times 10^{-3})(298 - 293.15) \\ &= 1.5622135 \text{ V.} \end{aligned}$$

Por tanto,

$$\boxed{E_{298} = 1.5622 \text{ V}}.$$

Si se utiliza en su lugar la aproximación habitual $298 \text{ K} \approx 25^\circ\text{C}$, se obtiene 1.56205 V; ambos resultados son aproximadamente 1.562 V.

5.3

Para una pila galvánica reversible,

$$\Delta_r G = -nFE.$$

Utilizando el valor estándar de la constante de Faraday $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$,

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298} &= -2(96485)(1.5622135) \text{ J mol}^{-1} \\ &= -301460 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Así,

$$\boxed{\Delta_r G_{298} = -301.5 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Esta es la energía de Gibbs de reacción a las concentraciones de las disoluciones especificadas.

5.4

A presión constante y composición fija,

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_p = -\Delta_r S.$$

Por tanto, al derivar $\Delta_r G = -nFE$ se obtiene

$$\Delta_r S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p.$$

En consecuencia,

$$\Delta_r S_{298} = 2(96485)(-1.090 \times 10^{-3}) = -210.3373 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Utilizando $\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S$,

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298} &= -301.4603 + 298(-0.2103373) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -364.1409 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Por consiguiente,

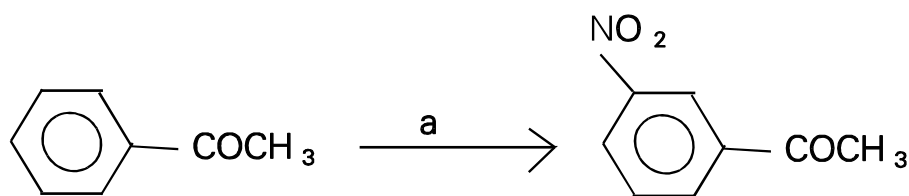
$$\Delta_r H_{298} \approx -364.1 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

El signo negativo indica que la reacción de la pila es exotérmica.

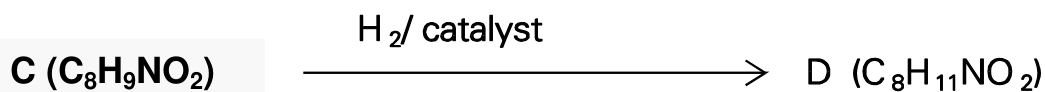
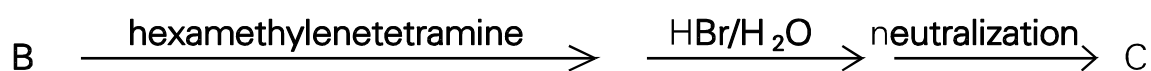
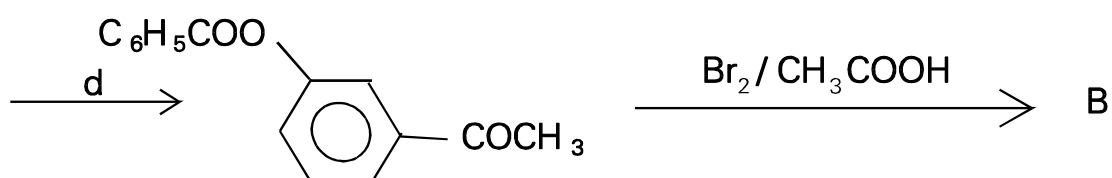
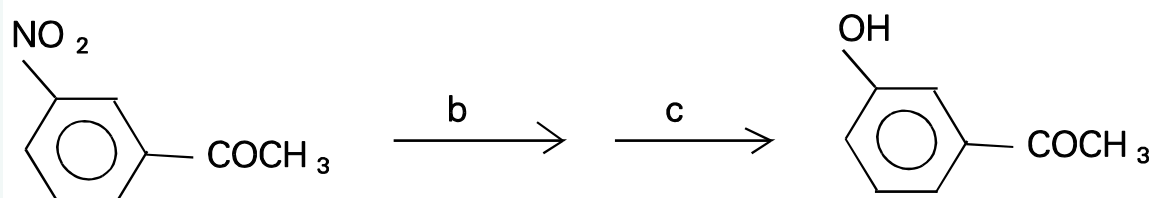
La solución se comprobó con la solución oficial. Donde esta solución difiere de la solución oficial, la solución oficial contiene un error o una errata.

Problema 6: Síntesis de un derivado simpaticomimético de la 2-feniletilamina a partir de acetofenona

El siguiente esquema describe la síntesis de un compuesto **D** (con efectos simpaticomiméticos) cuyo esqueleto es el de la 2-feniletilamina.



A Acetophenone



Cuestiones:

6.1 ¿Qué reactivos se utilizaron en las etapas **a**, **b**, **c** y **d**?

6.2 Dé las fórmulas estructurales de los compuestos **B**, **C** y **D**.

6.3 ¿Es posible preparar 3-hidroxiacetofenona mediante la reacción entre fenol, cloruro de acetilo y AlCl_3 ? Justifique su respuesta.

6.4 Dé las fórmulas de los compuestos que se forman por reacción del compuesto **C** con a) HCl al 10% y b) NaOH al 10%.

6.5 Indique con un asterisco el centro de quiralidad en la fórmula del compuesto **D**.

6.6 Dé la fórmula espacial del enantiómero (R) del compuesto **D**.

Respuestas

- **6.1 a:** Ácido nítrico concentrado $\text{O}=[\text{N}^+](\text{O}^-)\text{O}$ y ácido sulfúrico concentrado $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$. **b:** Hierro $[\text{Fe}]$ y ácido clorhídrico Cl . **c:** Nitrito de sodio $[\text{Na}^+](\text{O}^-)\text{N}=\text{O}$ y ácido clorhídrico a $0-5^\circ\text{C}$, seguidos de calentamiento con agua. **d:** Cloruro de benzoilo $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{c1ccccc1}$ e hidróxido de sodio $[\text{Na}^+](\text{OH}^-)$.
- **6.2 B:** Benzoato de 3-(2-bromoacetil)fenilo, $\text{O}=\text{C}(\text{CBr})\text{c1cccc(OC(=O)c2ccccc2)c1}$, fórmula molecular $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrO}_3$. **C:** 2-Amino-1-(3-hidroxifenil)etan-1-ona, $\text{NCC(=O)c1cccc(O)c1}$, fórmula molecular $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$. **D:** 2-Amino-1-(3-hidroxifenil)etan-1-ol (norfenilefrina), NCC(O)c1cccc(O)c1 , fórmula molecular $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$.
- **6.3** No. El grupo hidroxilo fenólico orienta la acetilación del anillo hacia las posiciones **orto y para**; esta vía no permite preparar el isómero meta requerido.
- **6.4 a:** Clorhidrato de C, $[\text{NH}_3^+]\text{CC(=O)c1cccc(O)c1} \cdot [\text{Cl}^-]$, fórmula $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ClNO}_2$. **b:** 3-(2-Aminoacetil)fenolato de sodio, $\text{NCC(=O)c1cccc(O)c1} \cdot [\text{Na}^+]$, fórmula $\text{C}_8\text{H}_8\text{NNaO}_2$.
- **6.5** El único centro de quiralidad es el carbono bencílico que porta el grupo alcohol:

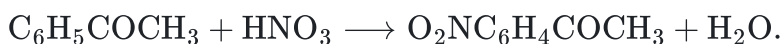
$$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}^*\text{H}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{NH}_2$$
 con sustitución meta en el anillo.
- **6.6** (1R)-2-Amino-1-(3-hidroxifenil)etan-1-ol: $\text{NC}[\text{C@H}](\text{O})\text{c1cccc(O)c1}$. Una proyección de Fischer tiene el **3-hidroxifenilo arriba, el aminometilo abajo, el hidroxilo a la izquierda y el hidrógeno a la derecha**.

Solución

En las ecuaciones condensadas que siguen, los dos sustituyentes de cada anillo de C_6H_4 están en posición **meta**, salvo cuando se especifica explícitamente orto o para.

6.1 — Reactivos y transformaciones

Etap a: nitración. La acetofenona, CC(=O)c1ccccc1 , se nitra con ácidos nítrico y sulfúrico concentrados:



El grupo acetilo atrae densidad electrónica y es un sustituyente desactivante y director meta. Por tanto, el producto principal es la **3-nitroacetofenona**, $\text{CC(=O)c1cccc([N^+](=O)[O^-])c1}$.

Etap b: reducción del grupo nitro. El hierro y el ácido clorhídrico reducen el grupo nitro a un grupo amino sin alterar la cetona. En el medio ácido, el producto es el **clorhidrato de 3-aminoacetofenona**, $\text{CC(=O)c1cccc([NH_3^+])c1} \cdot [\text{Cl}^-]$:

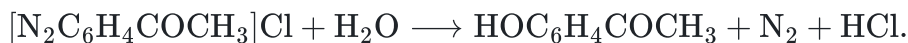


El producto inorgánico de la reducción es el **cloruro de hierro(II)**, $[\text{Fe}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$.

Etapla c: diazotación seguida de hidrólisis. El nitrito de sodio y el ácido clorhídrico a 0–5 °C convierten el grupo amino aromático en un grupo diazonio:



El intermedio es el **cloruro de 3-acetilbencenodiazonio**, CC(=O)c1cccc([N+]#N)c1.[Cl-]. El calentamiento de su disolución acuosa sustituye el grupo diazonio por un hidroxilo:



Así se obtiene **3-hidroxiacetofenona**, CC(=O)c1cccc(O)c1. Entre los demás productos se encuentran el **cloruro de sodio**, [Na+].[Cl-], y el **nitrógeno**, N#N.

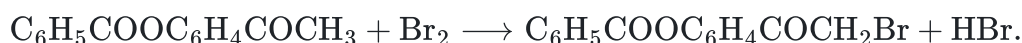
Etapla d: protección por benzoilación. El cloruro de benzoilo y el hidróxido de sodio acuoso convierten el grupo hidroxilo fenólico en un éster de benzoato:



El producto es el **benzoato de 3-acetilfenilo**, CC(=O)c1cccc(OC(=O)c2ccccc2)c1. La benzoilación protege el grupo fenólico y reduce la intensa activación que este ejerce sobre el anillo aromático frente a la bromación.

6.2 — Identificación de B, C y D

Formación de B. El bromo, BrBr, en ácido acético, CC(=O)O, bromo la cetona en su carbono alfa a través del enol:

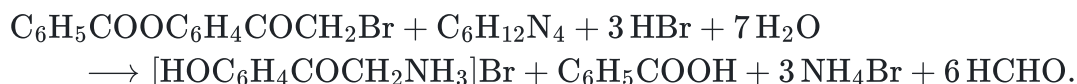


Así, **B** es la alfa-bromocetona **benzoato de 3-(2-bromoacetil)fenilo**. El coproducto es bromuro de hidrógeno, presente como **ácido bromhídrico**, Br, en disolución acuosa.

Formación de C. La hexametilentetramina, C1N2CN3CN1CN(C2)C3, lleva a cabo una **síntesis de Delépine**: un átomo de nitrógeno de la estructura de jaula desplaza al bromuro del grupo bromometilo, y la posterior hidrólisis ácida libera una amina primaria.

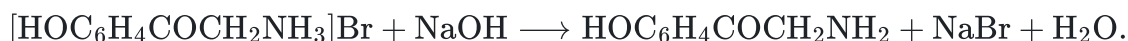
El tratamiento con ácido acuoso también hidroliza el grupo protector benzoato del hidroxilo fenólico. Esta desprotección es necesaria para obtener la fórmula indicada de C: los siete carbonos del grupo benzoilo están ausentes.

Una ecuación global ajustada de la reacción con hexametilentetramina y la hidrólisis ácida es



La sal orgánica es el **bromhidrato de C**, [NH3+]CC(=O)c1cccc(O)c1.[Br-]. Los demás productos de la hidrólisis son **ácido benzoico**, O=C(O)c1ccccc1, **bromuro de amonio**, [NH4+].[Br-], y **formaldehído**, C=O.

La neutralización libera C; si se utiliza hidróxido de sodio, la ecuación correspondiente es



Aquí, el **bromuro de sodio** es [Na+].[Br-]. Por consiguiente,



con fórmula molecular C8H9NO2, tal como se indica.

Formación de D. La hidrogenación catalítica con **hidrógeno**, $[H][H]$, reduce la cetona a un alcohol secundario:



Por tanto,



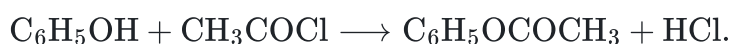
La adición de dos átomos de hidrógeno transforma $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ en $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$, lo que coincide con la fórmula proporcionada. Con un catalizador aquiral, la reducción del grupo carbonilo plano da una mezcla racémica.

6.3 — Por qué la acetilación directa del fenol no da el isómero requerido

Los reactivos propuestos son **fenol**, Oc1ccccc1 , **cloruro de acetilo**, CC(=O)Cl , y **cloruro de aluminio**, Cl[Al](Cl)Cl .

El grupo hidroxilo fenólico orienta la sustitución electrófila aromática hacia las posiciones orto y para. Por consiguiente, esta reacción no establece la relación meta requerida para la 3-hidroxiacetofenona.

Puede producirse primero una O-acetilación, que da **acetato de fenilo**, CC(=O)Oc1ccccc1 :



El cloruro de aluminio puede promover una transposición de Fries de este éster:

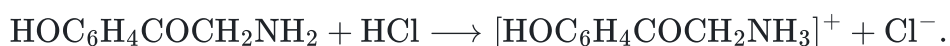


Los productos resultantes de la acetilación del anillo son **2-hidroxiacetofenona**, CC(=O)c1ccccc1O , y/o **4-hidroxiacetofenona**, CC(=O)c1ccc(O)cc1 .

En cambio, la síntesis proporcionada establece la relación meta mediante la nitración de la acetofenona y después convierte el sustituyente nitro en hidroxilo.

6.4 — Reacciones de C con ácido y base

a) Con ácido clorhídrico al 10%: el grupo amino se protona y da el **clorhidrato de C**:



Su estructura es $[\text{NH}_3^+]\text{CC(=O)c1cccc(O)c1} \cdot [\text{Cl}^-]$; el grupo fenólico permanece neutro.

b) Con hidróxido de sodio al 10%: el grupo hidroxilo fenólico se desprotona y da **3-(2-aminoacetil)fenolato de sodio**:



Su estructura es $\text{NCC(=O)c1cccc([O-])c1} \cdot [\text{Na}^+]$; el grupo amino permanece neutro.

6.5 — Centro de quiralidad

El carbono formado por reducción del grupo carbonilo lleva cuatro sustituyentes diferentes:

- hidroxilo;
- hidrógeno;
- aminometilo;
- 3-hidroxifenilo.

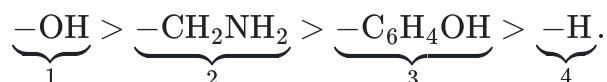
Por tanto, es el único centro de quiralidad:



Coloque el asterisco en el **carbono de la cadena lateral unido directamente al anillo de benceno y al grupo hidroxilo alcohólico**.

6.6 — Fórmula espacial del enantiómero *R*

Las prioridades de Cahn–Ingold–Prelog en el estereocentro son



Los dos grupos unidos a través de un carbono se distinguen en la siguiente comparación: el carbono del aminometilo tiene la lista (N, H, H), mientras que el carbono aromático tiene (C, C, C), incluida la duplicación correspondiente al enlace múltiple aromático. El nitrógeno tiene mayor prioridad que el carbono, por lo que el aminometilo tiene prioridad 2.

Para una **proyección de Fischer**, coloque:

- el **grupo 3-hidroxifenilo arriba**;
- el **grupo aminometilo abajo**;
- el **hidroxilo a la izquierda**;
- el **hidrógeno a la derecha**.

Los enlaces horizontales apuntan hacia el observador y los verticales se alejan de él. La secuencia $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ tiene sentido antihorario en la página; como el hidrógeno apunta hacia el observador, al invertir ese sentido se obtiene *R*.

El SMILES estereoquímico correspondiente es **NC[C@H](O)c1cccc(O)c1**, que representa el **(1R)-2-amino-1-(3-hidroxifenil)etan-1-ol**.

Los resultados se comprobaron con los resultados oficiales publicados por los organizadores.

Problema 7: Reacción aldólica del propanal: intermedio y ecuación de velocidad

El propanal, **A**, reacciona en una disolución acuosa-etanólica de hidróxido de sodio para dar el compuesto **B**, que se deshidrata fácilmente para dar el compuesto **C** ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$).

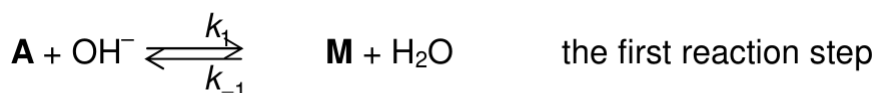
Cuestiones:

7.1 Dé las fórmulas estructurales de las sustancias **B** y **C**.

7.2 Dé la fórmula del intermedio **M** que se forma a partir del propanal **A** por acción de los iones hidróxido.

7.3 Dé las fórmulas de las dos estructuras mesoméricas más importantes del intermedio **M** e indique los pares de electrones no enlazantes y la distribución de carga.

7.4 La reacción del propanal **A** con hidróxido de sodio, que produce la sustancia **B**, puede describirse mediante el esquema:



La velocidad de formación de la sustancia **B** viene dada por la ecuación:

$$v = k_2[\text{M}][\text{A}] \quad (1)$$

Los valores de k anteriores son las constantes de velocidad de las etapas individuales de la reacción.

Suponga que la concentración del intermedio **M** es pequeña y constante durante la reacción y exprese este hecho mediante una ecuación que contenga términos con las constantes k_1 , k_{-1} y k_2 .

$$\frac{d[\text{M}]}{dt} = 0 \quad (2)$$

Deduzca una expresión para la concentración de **M** a partir de la ecuación 2 y, a continuación, sustituya $[\text{M}]$ en la ecuación 1. Así se obtiene la ecuación 3, que es la ecuación de velocidad completa para la formación de la sustancia **B**.

Si se supone que la segunda etapa de la reacción es la determinante de la velocidad, entonces la reorganización de la ecuación 3 da la ecuación 4, la ecuación de velocidad.

Dé las ecuaciones 2, 3 y 4.

7.5 Determine el orden global de la reacción descrita por la ecuación 4.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **7.1 B** es **3-hidroxi-2-metilpentanal**, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$, SMILES CCC(O)C(C)C=O. **C** es **2-metilpent-2-enal**, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$, SMILES CCC=C(C)C=O. El problema no especifica su estereoquímica.
- **7.2 M** es el **ion enolato del propanal**, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^-$, representado por $\text{CH}_3-\text{CH}^--\text{CH}=\text{O}$, SMILES C[CH-]C=O.
- **7.3** Sus dos formas contribuyentes principales de resonancia son



Sus SMILES son C[CH-]C=O y CC=C[O-], respectivamente. La forma contribuyente centrada en el carbono tiene un par solitario y una carga -1 en el carbono α , y dos pares solitarios en el oxígeno. La forma contribuyente centrada en el oxígeno tiene tres pares solitarios y una carga -1 en el oxígeno.

- **7.4** Escribiendo explícitamente el agua del disolvente:

$$\frac{d[\mathbf{M}]}{dt} = k_1[\mathbf{A}][\text{OH}^-] - k_{-1}[\mathbf{M}][\text{H}_2\text{O}] - k_2[\mathbf{M}][\mathbf{A}] = 0. \quad (2)$$

Por tanto,

$$[\mathbf{M}] = \frac{k_1[\mathbf{A}][\text{OH}^-]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\mathbf{A}]},$$

y

$$v = \frac{k_1 k_2 [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\mathbf{A}]} \quad (3)$$

Cuando $k_2[\mathbf{A}] \ll k_{-1}[\text{H}_2\text{O}]$,

$$v \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}]} [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-] = k_{\text{obs}} [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-]. \quad (4)$$

Como alternativa, la concentración constante de agua puede incorporarse a la constante de velocidad de la reacción inversa.

- **7.5** El orden global de reacción es **tres**: de segundo orden respecto al propanal y de primer orden respecto al hidróxido, con una composición fija del disolvente.

Solución

7.1 — Identificación de B y C

El propanal, **A**, es CH3CH2CHO, SMILES CCC=O. Contiene hidrógenos α , lo que permite una autoadición aldólica catalizada por una base. El hidróxido de sodio, SMILES [Na+].[OH-], proporciona el ion hidróxido, SMILES [OH-].

El carbono α de una molécula de propanal forma un enlace con el carbono carbonílico de una segunda molécula. La primera molécula conserva su grupo aldehído; el grupo carbonilo de la segunda molécula se convierte en un grupo alcohol. La reacción global de adición ajustada es

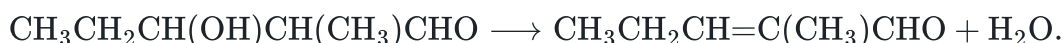


Numerando el producto a partir de su carbono aldehídico se obtiene



Así, **B** es **3-hidroxi-2-metilpentanal**, SMILES CCC(O)C(C)C=O, con fórmula molecular C6H12O2.

La deshidratación elimina el grupo hidroxilo del carbono 3 y un hidrógeno del carbono 2, formando un doble enlace conjugado con el grupo aldehído:



El agua tiene el SMILES O. El producto orgánico **C** es **2-metilpent-2-enal**, SMILES CCC=C(C)C=O. Su fórmula molecular es C6H10O, que concuerda con la fórmula indicada.

El problema fija la conectividad, pero no selecciona las configuraciones de los dos centros estereogénicos de **B**, ni una configuración *E/Z* para **C**. Por tanto, estas características se dejan sin especificar en los SMILES.

7.2 — Formación del intermedio M

El hidróxido extrae un protón del carbono adyacente al grupo aldehído:



El **ion enolato del propanal** resultante, **M**, tiene fórmula molecular $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^-$, con la representación centrada en el carbono $\text{C}[\text{CH}-]\text{C}=\text{O}$.

En términos de flujo de electrones, un par solitario del hidróxido forma un enlace con el hidrógeno α , y los electrones del enlace carbono–hidrógeno que se rompe permanecen en el sistema conjugado del enolato.

7.3 — Estructuras mesoméricas, pares solitarios y carga

Las dos formas contribuyentes principales del enolato del propanal son



Las asignaciones precisas de pares solitarios y cargas formales son:

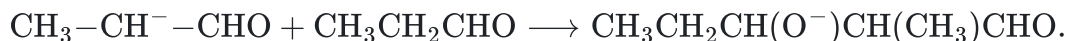
Forma contribuyente	SMILES	Pares solitarios en el carbono α	Pares solitarios en el oxígeno	Carga formal negativa
Enolato del propanal centrado en el carbono	<chem>C[CH-]C=O</chem>	1	2	−1 en el carbono α
Enolato del propanal centrado en el oxígeno	<chem>CC=C[O-]</chem>	0	3	−1 en el oxígeno

Todos los demás átomos tienen carga formal cero en estas formas contribuyentes.

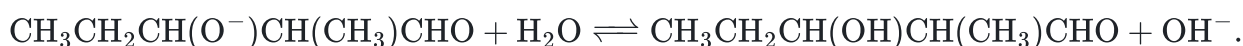
Para obtener la forma contribuyente centrada en el oxígeno a partir de la centrada en el carbono, el par solitario del carbono α forma un enlace π con el carbono aldehídico, mientras que los electrones π del carbonilo se desplazan al oxígeno. La flecha de resonancia describe un único ion deslocalizado, en lugar de un equilibrio entre especies distintas. La forma contribuyente centrada en el oxígeno es especialmente importante porque el oxígeno estabiliza la carga negativa.

7.4 — Ecuaciones de velocidad en estado estacionario y en el caso límite

El esquema de reacción abrevia la secuencia de formación del producto. La formación del enlace carbono–carbono produce inicialmente el **ion aldolato**, el alcóxido del 3-hidroxi-2-metilpentanal, SMILES CCC([O-])C(C)C=O:



La protonación rápida por el agua produce entonces **B** y regenera el hidróxido:



Así, la velocidad indicada $v = k_2[\mathbf{M}][\mathbf{A}]$ representa la etapa de formación del enlace carbono–carbono seguida de una protonación rápida.

El intermedio **M** se forma por desprotonación de **A** y se consume de dos maneras: por la protonación inversa por el agua y por el ataque a otra molécula de **A**. Bajo la aproximación de estado estacionario indicada,

$$\boxed{\frac{d[\mathbf{M}]}{dt} = k_1[\mathbf{A}][\text{OH}^-] - k_{-1}[\mathbf{M}][\text{H}_2\text{O}] - k_2[\mathbf{M}][\mathbf{A}] = 0.} \quad (2)$$

Reordenando,

$$[\mathbf{M}] (k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\mathbf{A}]) = k_1[\mathbf{A}][\text{OH}^-],$$

por lo que

$$\boxed{[\mathbf{M}] = \frac{k_1[\mathbf{A}][\text{OH}^-]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\mathbf{A}]}.$$

La sustitución en la ecuación (1) da la ecuación de velocidad completa en estado estacionario:

$$\boxed{v = \frac{k_1 k_2 [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-]}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}] + k_2 [\mathbf{A}]}.$$

Cuando la formación del enlace carbono-carbono es lenta en comparación con la conversión de **M** de nuevo en **A**,

$$k_2[\mathbf{A}] \ll k_{-1}[\text{H}_2\text{O}].$$

La primera etapa constituye entonces aproximadamente un preequilibrio, y la ecuación (3) se reduce a

$$\boxed{v \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}]} [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-] = k_{\text{obs}} [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-].} \quad (4)$$

Con una composición fija del disolvente, $[\text{H}_2\text{O}]$ es constante. De forma equivalente, se define la constante de velocidad aparente de la reacción inversa

$$k_{-1}^* = k_{-1}[\text{H}_2\text{O}].$$

Con esta convención, las mismas ecuaciones se convierten en

$$(2) \quad 0 = k_1[\mathbf{A}][\text{OH}^-] - k_{-1}^*[\mathbf{M}] - k_2[\mathbf{M}][\mathbf{A}],$$

$$(3) \quad v = \frac{k_1 k_2 [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-]}{k_{-1}^* + k_2 [\mathbf{A}]},$$

$$(4) \quad v \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}^*} [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-].$$

Para concentraciones en mol L^{-1} y el tiempo en segundos, k_{obs} tiene unidades de $\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$, lo que da v en $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$.

7.5 — Orden global

La ecuación (4), con la composición del disolvente fija, contiene los factores de concentración

$$[\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-]^1.$$

Por consiguiente,

$$\boxed{n = 2 + 1 = 3}.$$

El agua forma parte del medio disolvente de composición fija, por lo que su concentración se incluye en la constante de velocidad efectiva al asignar este orden.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 8: Equilibrios de la glucólisis de la glucosa-1-fosfato, la glucosa-6-fosfato y la fructosa-6-fosfato

El siguiente esquema de reacción representa una parte de la degradación anaerobia de los sacáridos, es decir, la glucólisis, en la que intervienen las constantes de equilibrio K_1 y K_2 :



Cuestiones:

8.1 Escriba las fórmulas estructurales de los tres reactivos (compuestos) que se interconvierten entre sí, es decir, la α -D-glucosa-1-fosfato, la α -D-glucosa-6-fosfato y la α -D-fructosa-6-fosfato.

8.2 Al inicio de la reacción, la mezcla de reacción contenía 1 mmol de glucosa-6-fosfato. Calcule las cantidades de glucosa-6-fosfato, glucosa-1-fosfato y fructosa-6-fosfato presentes en la mezcla en el equilibrio. (Como la reacción tiene lugar a volumen constante, la relación entre las cantidades de sustancia es igual a la relación entre sus concentraciones.)

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **8.1** Las estructuras, escritas con los grupos fosfato completamente protonados, son:
- **α -D-glucosa-1-fosfato**, en su forma de glucopiranosas:
OC[C@H]1O[C@H](OP(=O)(O)O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **α -D-glucosa-6-fosfato**, en su forma de glucopiranosas:
O=P(O)(O)OC[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **α -D-fructosa-6-fosfato**, en su forma de fructofuranosas:
O=P(O)(O)OC[C@H]1O[C@@](O)(CO)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **8.2** Las cantidades en el equilibrio, redondeadas a dos cifras significativas, son:
- **Glucosa-6-fosfato:** 0.64 mmol.
- **Glucosa-1-fosfato:** 0.034 mmol.
- **Fructosa-6-fosfato:** 0.32 mmol.

Solución

8.1 — Estructuras y estereoquímica

El grupo éster fosfato se representa como $\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$. Esta representación especifica la forma ácida; el problema no establece un pH ni un estado de protonación del fosfato.

Para los dos derivados de la glucosa, dibuje un **anillo de piranosa** de seis miembros. Sitúe el oxígeno del anillo, O5, en la parte superior derecha, seguido, en sentido horario, por C1, C2, C3, C4 y C5.

Para el derivado de la fructosa, dibuje un **anillo de furanosa** de cinco miembros. Sitúe O5 en la parte superior, seguido, en sentido horario, por C2, C3, C4 y C5. En este caso, C2 es el carbono anomérico. El anillo se forma por la adición del grupo hidroxilo de C5 al grupo carbonilo de C2; C6 lleva el éster fosfato.

Las orientaciones completas de los sustituyentes en las proyecciones de Haworth son:

Compuesto	Sustituyentes por debajo del anillo	Sustituyentes por encima del anillo
α -D-glucosa-1-fosfato	O–P(=O)(OH) ₂ en C1; grupos hidroxilo en C2 y C4	Grupo hidroxilo en C3; CH ₂ OH en C5
α -D-glucosa-6-fosfato	Grupos hidroxilo en C1, C2 y C4	Grupo hidroxilo en C3; CH ₂ –O–P(=O)(OH) ₂ en C5
α -D-fructosa-6-fosfato	Grupos hidroxilo en C2 y C4	CH ₂ OH en C2; grupo hidroxilo en C3; CH ₂ –O–P(=O)(OH) ₂ en C5

En cada estructura, la cadena lateral que contiene C6 se orienta por encima del anillo. La **configuración α** sitúa el sustituyente oxigenado anomérico en el lado opuesto: el éster fosfato en C1 para la glucosa-1-fosfato, el grupo hidroxilo en C1 para la glucosa-6-fosfato y el grupo hidroxilo en C2 para la fructosa-6-fosfato.

Los hidrógenos de los demás estereocentros del anillo se orientan en sentido opuesto a los sustituyentes indicados. Estas descripciones de Haworth especifican la configuración; no implican que los anillos reales sean planos.

8.2 — Composición en el equilibrio

Sean a , b y c las cantidades de glucosa-1-fosfato, glucosa-6-fosfato y fructosa-6-fosfato en el equilibrio, respectivamente.

Las constantes de equilibrio se refieren a los sentidos directos indicados en el esquema. Puesto que el volumen es constante,

$$K_1 = \frac{b}{a} = 19, \quad K_2 = \frac{c}{b} = 0.50.$$

Por tanto,

$$a = \frac{b}{19}, \quad c = 0.50b.$$

Cada interconversión sustituye una molécula por otra, por lo que se conserva la cantidad total de los tres compuestos:

$$a + b + c = 1 \text{ mmol.}$$

Al sustituir, se obtiene

$$\frac{b}{19} + b + 0.50b = 1 \text{ mmol,}$$

y, por consiguiente,

$$b = \frac{1}{1 + \frac{1}{19} + 0.50} \text{ mmol} = \frac{38}{59} \text{ mmol.}$$

Las cantidades individuales son, por tanto,

$$n(\text{glucosa-6-fosfato}) = \frac{38}{59} \text{ mmol} = 0.6440678 \dots \text{ mmol} \approx \boxed{0.64 \text{ mmol}},$$

$$n(\text{glucosa-1-fosfato}) = \frac{2}{59} \text{ mmol} = 0.0338983 \dots \text{ mmol} \approx \boxed{0.034 \text{ mmol}},$$

$$n(\text{fructosa-6-fosfato}) = \frac{19}{59} \text{ mmol} = 0.3220339 \dots \text{ mmol} \approx \boxed{0.32 \text{ mmol}}.$$

Antes del redondeo, estas cantidades suman 1 mmol y reproducen exactamente ambas constantes de equilibrio.

La solución se comprobó con la solución oficial.